

**This Page Is Inserted by IFW Operations  
and is not a part of the Official Record**

## **BEST AVAILABLE IMAGES**

**Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.**

**Defects in the images may include (but are not limited to):**

- **BLACK BORDERS**
- **TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**
- **FADED TEXT**
- **ILLEGIBLE TEXT**
- **SKEWED/SLANTED IMAGES**
- **COLORLED PHOTOS**
- **BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS**
- **GRAY SCALE DOCUMENTS**

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

**As rescanning documents *will not* correct images,  
please do not report the images to the  
Image Problems Mailbox.**

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**

## ⑫ 公開特許公報(A)

昭62-148902

⑪ Int. Cl.<sup>4</sup>

識別記号

庁内整理番号

⑬ 公開 昭和62年(1987)7月2日

G 02 B 1/10  
1/04A-8106-2H  
7915-2H

審査請求 未請求 発明の数 2 (全15頁)

⑭ 発明の名称 反射防止性を有する光学物品及びその製造方法

⑮ 特 願 昭61-98659

⑯ 出 願 昭61(1986)4月28日

優先権主張 ⑰ 昭60(1985)4月30日 ⑱ 日本(JP) ⑲ 特願 昭60-91010

⑳ 昭60(1985)6月28日 ㉑ 日本(JP) ㉒ 特願 昭60-140185

㉓ 昭60(1985)9月18日 ㉔ 日本(JP) ㉕ 特願 昭60-206055

⑳ 発 明 者 谷 口 孝 大津市園山1丁目1番1号 東レ株式会社 滋賀事業場内

㉖ 出 願 人 東レ株式会社 東京都中央区日本橋室町2丁目2番地

## 明 細 書

## 1. 発明の名称

反射防止性を有する光学物品  
及びその製造方法

## 2. 特許請求の範囲

(1) 基材上に設けられた表層膜が無機物からなる単層または多層の反射防止膜で形成され、さらにその表面に有機物含有硬化性物質が形成され、該光学物品の表面反射率が3パーセント以下、かつ水に対する静止接触角が60度以上であることを特徴とする反射防止性を有する光学物品。

(2) 有機物含有硬化性物質が、有機ポリシロキサン系重合体であることを特徴とする特許請求の範囲第(1)項記載の反射防止性を有する光学物品。

(3) 有機物含有硬化性物質が、パーフルオアルキル基含有化合物からなることを特徴とする特許請求の範囲第(1)項記載の反射防止性を有する光学物品。

(4) 最外表層の有機物含有硬化性物質層の厚さが、0.5~0.0005 $\mu$ mであることを特徴

とする特許請求の範囲第(1)項記載の反射防止性を有する光学物品。

(5) 反射防止性を有する光学物品が光学用素子であることを特徴とする特許請求の範囲第(1)項記載の反射防止性を有する光学物品。

(6) 光学用素子が眼鏡用レンズであることを特徴とする特許請求の範囲第(4)項記載の反射防止性を有する光学物品。

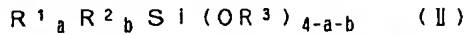
(7) 光学用素子がCRT用フィルターであることを特徴とする特許請求の範囲第(4)項記載の反射防止性を有する光学物品。

(8) 基材と反射防止膜との間にハードコート層を有することを特徴とする特許請求の範囲第(1)項記載の反射防止性を有する光学物品。

(9) ハードコート層に、平均粒子径1~200nmのシリカ微粒子を含むことを特徴とする特許請求の範囲第(8)項記載の反射防止性を有する光学物品。

(10) ハードコート層が下記一般式(Ⅱ)で表わされる有機ケイ素化合物および/またはその加水

分解物を含むことを特徴とする特許請求の範囲第(9)項記載の反射防止性を有する光学物品。



(ここで、 $R^1$ 、 $R^2$ は各々アルキル基、アルケニル基、アリール基、またはハロゲン基、エポキシ基、グリシドキシ基、アミノ基、メルカプト基、メタクリルオキシ基あるいはシアノ基を有する炭化水素基、 $R^3$ は炭素数が1~8のアルキル基、アルコキシアルキル基、アシル基、アリール基であり、 $a$ および $b$ は0または1、かつ $a+b$ は0、1または2である。)

(10) プラスチック基材上に設けられた表層膜が主として二酸化ケイ素からなる単層または多層の反射防止膜であることを特徴とする特許請求の範囲第(1)項記載の反射防止性を有する光学物品。

(11) プラスチック基材上に設けられた表層膜がシリカ含有被膜からなる単層または多層の反射防止膜であることを特徴とする特許請求の範囲第(1)項記載の反射防止性を有する光学物品。

(12) 基材と反射防止膜との間に導電層を有する

ことを特徴とする特許請求の範囲第(1)項記載の反射防止性を有する光学物品。

(13) 基材の表面に、無機物からなる単層または多層の反射防止膜を設け、その表面に撥水性を有する液状組成物からなる硬化可能な有機物含有物質を塗布し、しかる後硬化することを特徴とする反射防止性を有する光学物品の製造方法。

(14) 硬化可能な有機物含有物質が下記(A)、(B)および(C)成分からなり、且つ均一な溶液であることを特徴とする特許請求の範囲第(10)項記載の反射防止性を有する光学物品の製造方法。

(A) 硬化可能な有機シリコン化合物

(B) 有機シリコン化合物可溶溶剤

(C) 有機シリコン化合物不溶溶剤

(15) (A)成分の含有量が0.0001~5.0重量%であることを特徴とする特許請求の範囲第(10)項記載の反射防止性を有する光学物品の製造方法。

(16) B成分/C成分の重量比が、95/5~40/60である特許請求の範囲第(10)項記載の反

射防止性を有する光学物品の製造方法。

(17) 硬化可能な有機シリコン化合物(A)が末端シラノール含有シリコン化合物である特許請求の範囲第(10)項記載の反射防止性を有する光学物品の製造方法。

(18) 末端シラノール含有シリコンが、ジメチルポリシロキサン系重合体であることを特徴とする特許請求の範囲第(10)項記載の反射防止性を有する光学物品の製造方法。

(19) 硬化が架橋反応によって得られものであることを特徴とする特許請求の範囲第(10)項記載の反射防止性を有する光学物品の製造方法。

(20) 硬化が加熱による硬化であることを特徴とする特許請求の範囲第(10)項記載の反射防止性を有する光学物品の製造方法。

(21) 硬化可能な有機物含有物質の塗布方法が、スピンコート、浸漬コート、カーテンフロー、流延塗布から選ばれた一種以上の方法であることを特徴とする特許請求の範囲第(10)項記載の反射防止性を有する光学物品の製造方法。

### 3. 発明の詳細な説明

#### [産業上の利用分野]

本発明は耐汚染性、耐擦傷性、加工性などに優れた反射防止性を有する光学物品およびその製造方法に関するものであり、とくに光学用素子、たとえば眼鏡用レンズ、カメラ用レンズなどの光学用レンズ、さらにはCRT(cathode-ray tube、陰極管)用の前面板として使用されるフィルター、CRT用ブラウン管などに利用されるものである。

#### [従来の技術]

透明材料を通して物を見る場合、反射光が強く、反射像が明瞭であることはわずらわしく、例えば眼鏡用レンズではゴースト、フレアなどと呼ばれる反射像を生じて眼に不快感を与えたりする。またルッキンググラスなどではガラス面上の反射した光のために内容物が判然としない問題が生ずる。

従来より反射防止のために、屈折率が基材と異なる物質を、真空蒸着法などにより基材上に被膜形成させる方法が行われた。この場合反射防止効果をもつとも高からしめるためには基材を被覆

する物質の厚みの選択が重要であることが知られている。例えば、単層被膜においては基材より低屈折率の物質を光学的膜厚を対象とする光波長の $1/4$ ないしはその奇数倍に選択することが極小の反射率すなわち極大の透過率を与えることが知られている。

ここで、光学的膜厚とは被膜形成材料の屈折率と該被膜の膜厚の積で与えられるものである。さらに複層の反射防止層の形成が可能であり、この場合の膜厚の選択に関していくつかの提案がされている〔「オプティクス オブ シン フィルムス」159~283, エー・バーチェック著(北オランダ パブリッシング カンパニー) アムステルダム〕〔「OPTICS OF THIN FILMS」159~283, A. VASICEK (NORTH-HOLLAND PUBLISHING COMPANY) AMSTERDAM (1969)〕。

一方、特開昭58-46301号公報、特開昭59-49501号公報、特開昭59-50401号公報には前記の光学的膜厚の条件を満足させる複層からなる反射防止膜を液状組成物を用いて形成せしめる方法について

記載されている。

蒸着法により形成された反射防止膜は被膜形成材料が主として無機酸化物あるいは無機ハロゲン化物であり、本質的には高い表面硬度を有する反面、手垢、指紋、汗、ヘアークリッド、ヘアースプレーなどによる汚れが目立ちやすく、また除れにくいという欠点があった。さらには表面のすべりが悪いために傷が太くなるなどの問題点を有している。また、水に対する濡れ性が大きいために雨滴、水の飛沫が付着すると大きく拡がり、眼鏡レンズなどにおいては大面積にわたって物体がゆがんで見えるなどの問題点があった。

特開昭58-46301号公報、特開昭59-49501号公報、特開昭59-50401号公報に記載の反射防止膜においても硬い表面硬度を付与するためには被膜中にシリカ微粒などに代表される無機物を3.0重量パーセント以上含

まれることが必要であるが、このような膜組成から得られる反射防止膜には表面のすべりが悪く、布などの摩擦によって傷がつき易いなどの問題点

を有している。

また、これらの問題点を改良する目的で各種の表面処理剤が提案され、市販されているが、いずれも水や各種の溶剤によって溶解するために一時的に機能を付与するものであり、永続性がなく耐久性に乏しいものであった。

〔発明が解決しようとする問題点〕

本発明者は、上記の問題点を解決するために鋭意検討した結果、以下に述べる本発明に到達した。

本発明は耐汚染性、耐擦傷性、加工性などに優れた反射防止性を有する光学物品を提供するものである。さらには、これらの特性を有する反射防止光学物品において、干渉色むらなどによる外観不良を生じることのない物品の製造方法を提供するものである。

〔問題点を解決するための手段〕

本発明は耐汚染性、耐擦傷性などに優れた反射防止性物品およびその製造方法に関するものであって、下記の構成からなる。

〔(1) 基材上に設けられた表層膜が無機物からな

る単層または多層の反射防止膜で形成され、さらにその表面に有機物含有硬化性物質が形成され、該光学物品の表面反射率が3パーセント以下、かつ水に対する静止接触角が60度以上であることを特徴とする反射防止性を有する光学物品。

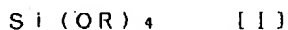
〔2〕 基材の表面に、無機物からなる単層または多層の反射防止膜を設け、その表面に撥水性を有する液状組成物からなる硬化可能な有機物含有物質を塗布し、しかる後硬化することを経ることを特徴とする反射防止性を有する光学物品の製造方法。〕

ここで、無機物からなる単層または多層の反射防止膜とは無機酸化物、無機ハロゲン化物、あるいはこれらの複合物からなる無機物が少なくとも3.0重量パーセント以上含む組成物から形成されるものである。またこれらの表層膜を形成する無機物の被膜化方法としては、真空蒸着法、イオンプレーティング法、スパッタリング法などに代表される各種のPVD法(Physical Vapor Deposition 法)、さらには被膜後において3.0重量パーセント以上の無機物を含む膜を生成しうる液状組

成物をスピンコーティング、ディップコーティング、カーテンフローコーティング、ロールコーティング、スプレーコーティング、流し塗り法などを用いてコーティングする方法などがある。

前記PVD法に適した無機物として、 $\text{SiO}_2$ 、 $\text{HgF}_2$ 、 $\text{AlF}_3$ 、 $\text{BaF}_2$ 、 $\text{CaF}_2$ 、 $\text{LaF}_3$ 、 $\text{LiF}$ 、 $\text{Na}_3\text{AlF}_6$ 、 $\text{Na}_5\text{Al}_3\text{F}_{14}$ 、 $\text{NaF}$ 、 $\text{SrF}_2$ などが挙げられる。とくにガラス基板用には低い屈折率を有すること、言い換えれば高い反射防止効果を得ることができるという点から、 $\text{HgF}_2$ 、 $\text{CaF}_2$ 、 $\text{Na}_5\text{Al}_3\text{F}_{14}$ などが好ましく用いられる。一方、プラスチック基板用には $\text{SiO}_2$ などの比較的低い屈折率を有し、かつ硬い性質を有するものが好ましく使用される。

また、液状組成物のコーティング法に適した無機物としては以下の一般式〔I〕で表わされるシリケートの加水分解物、さらには微粒子状シリカとくにコロイド状に分散したシリカゾルが挙げられる。



(ここでRはアルキル基、アシル基、アルコキシ

- 11 -

止等の観点から2~80重量%、さらに好ましくは5~70重量%である。前記粒子径で1nm未満では粒子の安定性が悪く、一定した製品を得ることができない。また200nmを超えるものは得られた被膜の透明性が悪く、外観の良好なものが得られないという欠点がある。

一方、シリカ微粒子以外の成分(以下ビヒクル成分と呼ぶ)としては、透明性を損なわないものであればとくに限定されない。ビヒクル成分として使用可能な具体例としてはポリ酢酸ビニルおよびそのケン化物、アクリル系ポリマー、セルロース系化合物、メラミン樹脂、エポキシ樹脂、ポリオルガノシロキサン樹脂、ポリビニルブチラール、ウレタン樹脂などが挙げられる。またこれらは1種ばかりでなく2種以上を混合させて使用することも可能である。さらには熱可塑性ばかりでなく3次元架橋させて使用することも耐熱性、耐熱水性、耐薬品性などの性能向上には有効な手段である。前記ビヒクル中で特に表面硬度向上の点でポリオルガノシロキサン樹脂が好ましく使用される。

- 13 -

アルキル基である。)

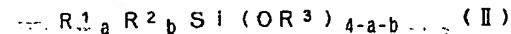
以上のPVD法あるいは液状組成物のコーティング法によって形成されるところの表面膜は無機物が30重量パーセント以上含まれることが必要である。すなわち30重量パーセント未満の場合には十分な表面硬度を得られないばかりか、本発明の目的である耐汚染性、耐腐蝕性の向上が顕著に現われない。

ここで、前述のコロイド状に分散したシリカゾルを使用して得られるシリカ微粒子含有被膜とは平均粒子径が1~200nm、さらに好ましくは5~150nmの微粒子状シリカを被膜中に含有されてなるものである。また微粒子状シリカとしては水、アルコールなどの親水性溶液にコロイド状に分散したシリカゾル、さらには前記シリカゾルの粒子表面を長鎖のアルコールでエステル化処理した疎水化シリカ微粉末などが挙げられる。こ

れら微粒子状シリカの被膜中における含有量は目的、用途などによって決定されるべきものであるが、硬度向上、基体との接着性、クラック発生防

- 12 -

ポリオルガノシロキサン樹脂を形成せしめる組成物の代表的な例を挙げると次の一般式(II)で表わされる有機ケイ素化合物および/またはその加水分解物が挙げられる。



(ここで、 $\text{R}^1$ 、 $\text{R}^2$ は各々アルキル基、アルケニル基、アリール基、またはハロゲン基、エポキシ基、グリシドキシ基、アミノ基、メルカプト基、メタクリルオキシ基あるいはシアノ基を有する炭化水素基、 $\text{R}^3$ は炭素数が1~8のアルキル基、アルコキシアルキル基、アシル基、アリール基であり、aおよびbは0または1、かつa+bは0、1または2である)。

これらの有機ケイ素化合物の具体的な代表例としては、メチルトリメトキシシラン、メチルトリエトキシシラン、メチルトリメトキシエトキシシラン、メチルトリアセトキシシラン、メチルトリアブトキシシラン、エチルトリメトキシシラン、エチルトリエトキシシラン、ビニルトリメトキシシラン、ビニルトリエトキシシラン、ビニルトリア

- 14 -

セトキシシラン、ビニルトリメトキシエトキシシラン、フェニルトリメトキシシラン、フェニルトリエトキシシラン、フェニルトリアセトキシシラン、アークロロプロビルトリメトキシシラン、アークロロプロビルトリエトキシシラン、アークロロプロビルトリアセトキシシラン、3,3,3-トリフロロプロビルトリメトキシシラン、アーマタクリルオキシプロビルトリメトキシシラン、アーマミノプロビルトリメトキシシラン、アーマミノプロビルトリエトキシシラン、アーマルカプトプロビルトリメトキシシラン、アーマルカプトプロビルトリエトキシシラン、N-β-(アミノエチル)-アーマミノプロビルトリメトキシシラン、β-シアノエチルトリエトキシシラン、メチルトリフェノキシシラン、クロロメチルトリメトキシシラン、クロロメチルトリエトキシシラン、グリシドキシメチルトリメトキシシラン、グリシドキシメチルトリエトキシシラン、α-グリシドキシエチルトリメトキシシラン、α-グリシドキシエチルトリエトキシシラン、β-グリシドキシエチルト

- 15 -

チルトリメトキシシラン、(3,4-エポキシシクロヘキシル)メチルトリエトキシシラン、β-(3,4-エポキシシクロヘキシル)エチルトリメトキシシラン、β-(3,4-エポキシシクロヘキシル)エチルトリエトキシシラン、β-(3,4-エポキシシクロヘキシル)エチルトリアプロボキシシラン、β-(3,4-エポキシシクロヘキシル)エチルトリアプロボキシシラン、β-(3,4-エポキシシクロヘキシル)エチルトリメトキシエトキシシラン、β-(3,4-エポキシシクロヘキシル)エチルトリフェノキシシラン、γ-(3,4-エポキシシクロヘキシル)プロビルトリメトキシシラン、γ-(3,4-エポキシシクロヘキシル)プロビルトリエトキシシラン、δ-(3,4-エポキシシクロヘキシル)ブチルトリメトキシシラン、δ-(3,4-エポキシシクロヘキシル)ブチルトリエトキシシランなどのトリアルコキシシラン、トリアシルオキシシランまたはトリフェノキシシラン類またはその加水分解物およびジメチルジメトキシシラン、フェニルメチルジメトキシシラン、ジメチルジエトキシシラ

- 17 -

リメトキシシラン、β-グリシドキシエチルトリエトキシシラン、α-グリシドキシプロビルトリメトキシシラン、α-グリシドキシプロビルトリエトキシシラン、β-グリシドキシプロビルトリメトキシシラン、β-グリシドキシプロビルトリエトキシシラン、γ-グリシドキシプロビルトリメトキシシラン、γ-グリシドキシプロビルトリエトキシシラン、γ-グリシドキシプロビルトリプロボキシシラン、γ-グリシドキシプロビルトリメトキシエトキシシラン、γ-グリシドキシプロビルトリフェノキシシラン、α-グリシドキシブチルトリメトキシシラン、α-グリシドキシブチルトリエトキシシラン、β-グリシドキシブチルトリメトキシシラン、β-グリシドキシブチルトリエトキシシラン、γ-グリシドキシブチルトリメトキシシラン、γ-グリシドキシブチルトリエトキシシラン、δ-グリシドキシブチルトリメトキシシラン、δ-グリシドキシブチルトリエトキシシラン、(3,4-エポキシシクロヘキシル)メ

- 16 -

ン、フェニルメチルジエトキシシラン、アークロロプロビルメチルジメトキシシラン、アークロロプロビルメチルジエトキシシラン、ジメチルジアセトキシシラン、アーマタクリルオキシプロビルメチルジメトキシシラン、アーマタクリルオキシプロビルメチルジエトキシシラン、アーマルカプトプロビルメチルジメトキシシラン、アーマルカプトプロビルメチルジエトキシシラン、アーマミノプロビルメチルジメトキシシラン、アーマミノプロビルメチルジエトキシシラン、メチルビニルジメトキシシラン、メチルビニルジエトキシシラン、グリシドキシメチルメチルジメトキシシラン、グリシドキシメチルメチルジエトキシシラン、α-グリシドキシエチルメチルジメトキシシラン、α-グリシドキシエチルメチルジエトキシシラン、β-グリシドキシエチルメチルジメトキシシラン、β-グリシドキシエチルメチルジエトキシシラン、α-グリシドキシプロビルメチルジメトキシシラン、α-グリシドキシプロビルメチルジエトキシシラン、β-グリシドキシプロビルメチルジメト

- 18 -

キシシラン、 $\beta$ -グリシドキシプロピルメチルジエトキシシラン、 $\gamma$ -グリシドキシプロピルメチルジメトキシシラン、 $\alpha$ -グリシドキシプロピルメチルジエトキシシラン、 $\alpha$ -グリシドキシプロピルメチルジブトキシシラン、 $\alpha$ -グリシドキシプロピルメチルジブトキシシラン、 $\alpha$ -グリシドキシプロピルメチルジメトキシエトキシシラン、 $\alpha$ -グリシドキシプロピルメチルジフェノキシシラン、 $\alpha$ -グリシドキシプロピルエチルジメトキシシラン、 $\alpha$ -グリシドキシプロピルエチルジブトキシシラン、 $\alpha$ -グリシドキシプロピルビニルジメトキシシラン、 $\alpha$ -グリシドキシプロピルビニルジエトキシシラン、 $\alpha$ -グリシドキシプロピルフェニルジメトキシシラン、 $\alpha$ -グリシドキシプロピルフェニルジエトキシシランなどジアルコキシシラン、ジフェノキシシランまたはジアシルオキシシラン類またはその加水分解物がその例である。

これらの有機ケイ素化合物は1種または2種以

- 19 -

るが、加水分解をさらに均一に行なう目的で有機ケイ素化合物と溶媒を混合した後、加水分解を行なうことも可能である。また目的に応じて加水分解後のアルコール等を加熱および/または減圧下に適量除去して使用することも可能であるし、その後適当な溶媒を添加することも可能である。これらの溶媒としてはアルコール、エステル、エーテル、ケトン、ハロゲン化炭化水素あるいはトルエン、キシレンなどの芳香族炭化水素などの溶媒が挙げられる。またこれらの溶媒は必要に応じて2種以上の混合溶媒として使用することも可能である。また、目的に応じて加水分解反応を促進し、さらに予備縮合等の反応を進めるために室温以上に加熱することも可能であるし、予備縮合を抑えるために加水分解温度を室温以下に下げて行なうことも可能であることは言うまでもない。

これらの有機ポリシロキサン系樹脂の改質、たとえばプラスチック基体との接着性向上、塗膜の染色性向上などの目的にはエポキシ樹脂の添加が好ましい。

- 21 -

上添加することも可能である。とくに染色性付与の目的にはエポキシ基、グリシドキシ基を含む有機ケイ素化合物の使用が好適である。

また耐候性、耐汗性などの物性向上、塗膜の低屈折率化による反射防止性向上の目的にはメチル基、 $\alpha$ -クロロプロピル基、ビニル基を含む有機ケイ素化合物の使用が好適である。

これらの有機ケイ素化合物はキュア温度を下げ、硬化をより進行させるためには加水分解して使用することが好ましい。

加水分解は純水または塩酸、酢酸あるいは硫酸などの酸性水溶液を添加、攪拌することによって製造される。さらに純水、あるいは酸性水溶液の添加量を調節することによって加水分解の度をコントロールすることも容易に可能である。加水分解に際しては、一般式(II)の-OH基と等モル以上、3倍モル以下の純水または酸性水溶液の添加が硬化促進の点で特に好ましい。

加水分解に際しては、アルコール等が生成してくるので、無溶媒で加水分解することが可能であ

- 20 -

また、表層膜の膜厚は反射防止効果以外の要求性能によってそれぞれ決められるべきものであるが、とくに反射防止効果を最大限に発揮させる目的には表層膜の光学的膜厚を対象とする光波長の1/4ないしはその奇数倍に選択することが極小の反射率すなわち極大の透過率を与えるという点から好ましい。

ここで光学的膜厚とは被膜形成材料の屈折率と該被膜の膜厚の積で与えられるものである。

一方、前記表層膜の下層部については特に限定されない。すなわち、表層膜を直接基材上に被膜形成させることも可能であるが、反射防止効果をより顕著なものとするためには、基材上に表層膜より屈折率の高い被膜を1層以上被覆することが有効である。これら複層の反射防止膜の膜厚および屈折率の選択に関して前述の例にもあるとおり、いくつかの提案がなされている。

また、電磁波シールド性、さらには静電気除去効果を反射防止性に加えた機能として有する光学物品とする目的から、多層膜の少なくとも一層に

- 22 -



透明導電層を設けてなるものも好ましく適用される。透明導電層を形成するものとしてはAu、Ag、Alなどの金属薄膜、さらには酸化スズ、酸化インジウムおよびこれらの混合物（いわゆるITO膜）に代表される無機酸化物からなる薄膜などが具体例として挙げられる。特に可視光領域における吸収が極めて少ないことから、後者の無機酸化物の適用が好ましい。

本発明はこれらの実質的に表層膜が無機物からなる単層または多層の反射防止膜の表面に有機物含有硬化性物質を形成されるものであるが、ここで有機物含有硬化性物質とは各種の3次元架橋可能な有機物含有物質である。さらに前記硬化被膜形成後の光学物品の表面反射率は3パーセント以下、かつ水に対する静止接触角が60度以上であることが必要であるが、ここで表面反射率とは硬化被膜形成面での全光線における反射率のことであり、光学物品の両面にそれぞれ反射防止膜および有機物含有硬化被膜が形成されている場合には、その両面での反射率は6パーセント以下と定義さ

- 23 -

果を期待する場合には75度以上が好ましい。

有機物含有硬化性物質は、以上のような表面反射率および水に対する静止接触角の要件を満たす硬化可能なものであればとくに限定されないが、とくに効果的なものとしては室温硬化型あるいは低温硬化型の有機ポリシロキサン系重合体、中でもポリジメチルシロキサン系重合体とその静止接触角を大きくすることが可能なことから好ましく使用される。かかる硬化性ポリシロキサンの具体例としては末端にシラノール基を有するポリジメチルシロキサン、ポリメチルフェニルシロキサン、ポリメチルビニルシロキサンなどのポリアルキル、ポリアルケニル、あるいはポリアリーールシロキサンに各種の架橋剤、例えばテトラアセトキシシラン、テトラアルコキシシラン、テトラエチルメチルケトオキシムシラン、テトライソプロベニルシランなどの四官能シラン、さらにはアルキルあるいはアルケニルトリアセトキシシラン、トリケトオキシムシラン、またはトリイソプロベニルシラントリアルコキシシランなどの3官能シランなど

- 25 -

れるものである。硬化被膜形成後の光学物品の表面反射率が3パーセントを超える場合には、もはや反射防止効果を期待することができない。光学物品が無色透明な場合には100%から光学物品の全光線透過率を引いた値の半分がその面の表面反射率とも言うことができる。

すなわち、表面反射率が3%を超える場合には、眼鏡用レンズではゴースト、フレアなどと呼ばれる反射像を生じて眼に不快感を与えたりする。またルッキンググラスCRT用フィルターなどでは面上の反射した光のために内容物、表示文字などが判然としないという問題が生ずる。

さらに、硬化被膜形成後の光学物品においては水に対する静止接触角が60度以上であることが必要であるが、ここで水に対する静止接触角とは直径2ミリ以下の水滴を光学物品上に形成させ、その時の接触角を測定するところの液滴法による静止接触角のことである。水に対する静止接触角が60度未満の場合には耐汚染性の効果が小さく、表面すべりが悪いという問題がある。また撥水効

- 24 -

を添加混合したもの、場合によってはあらかじめ反応させたものがある。他の硬化性を有するポリシロキサンの例としてはSi-H結合を有するポリシロキサンと不飽和基を有する化合物を白金化合物などの触媒存在下に反応させて硬化させることなども挙げることができる。他の効果的なものとしてはフッ素含有混合物、とくにパーフルオロ基含有（メタ）アクリレートを含むポリマーおよび他のモノマーとの共重合体がある。これらの重合体中には架橋硬化せしめる目的で各種の官能基を導入させたものが使用されるが、その具体例としてはヒドロキシ（メタ）アクリレートなどの水酸基含有モノマー、（メタ）アクリル酸などのカルボキシル基含有モノマーなどとの共重合体が挙げられる。さらにはアリル（メタ）アクリレートなどの反応性の異なる二重結合を有するモノマーとの共重合体も架橋硬化可能な例として挙げられる。かかる共重合体の重合形態としてはとくに限定されず、ランダム共重合体、ブロック共重合体等が適用可能であるが、撥水性、被コーティング

- 26 -

物との接着性向上などの点からブロック共重合体がとくに好ましく使用される。

ここで、適用される反射防止膜において、最外表層膜は十分な表面硬度を得る目的から、主として二酸化ケイ素からなる単層または多層の膜構成が好ましい。

これらの実質的に表層膜が二酸化ケイ素からなる単層または多層の反射防止膜においては、その表面に末端シラノール有機ポリシロキサンからなる物質の被覆がとくに好ましいものであるが、ここで末端シラノール有機ポリシロキサンとは末端にシラノール基を有するポリジメチルシロキサン、ポリメチルフェニルシロキサン、ポリメチルビニルシロキサンなどのポリアルキル、ポリアルケニル、あるいはポリアリーールシロキサンなどがその例として挙げられる。また、かかる末端シラノール有機ポリシロキサンの分子量は特に限定されないが、安定性、取り扱いやすさなどの点から、数平均分子量で1000~100万、さらに好ましくは2000~50万のものが使用される。

- 27 -

重結合などを利用して紫外線、電子線、γ線などの放射線を用いて硬化させることもできる。

すなわち、有機物含有硬化性物質が硬化されていない場合には洗浄、あるいは各種薬品との接触などにおいて容易に光学物品上から脱落し、効果なくなる。従って耐久性に著しく乏しいものしか得られないという欠点がある。

有機物含有硬化性物質からなる被膜の膜厚についてはとくに限定されるものではないが、反射防止性と水に対する静止接触角とのバランスおよび表面硬度との関係から0.5μmから0.005μm、さらに好ましくは0.3μmから0.001μmが好ましい。

次に塗布方法としては通常のコーティング作業で用いられる方法が適用可能であるが、反射防止効果の均一性、さらには反射干渉色のコントロールという観点からスピン塗装、浸漬塗装、カーテンフロー塗装などが好ましく用いられる。また作業性の点から紙、布などの材料に液を含浸させて塗布流延させる方法も好ましく使用される。

- 29 -

さらにはジメチルジクロルシラン、ジメチルジアルコキシシラン、ジメチルジアセトキシシランなどのモノマーを加水分解して、末端シラノール基を有するものとすることも可能である。また、さらに縮合反応を進行させて、前述の末端シラノール基を有する有機ポリシロキサンとすることも当然可能である。

以上の組成物中には硬化を促進させる目的、あるいは硬化可能ならしめる目的から各種の硬化剤、3次元架橋剤を添加することもできる。これらの具体例としてはシリコーン樹脂硬化剤、シランカップリング剤、各種金属アルコレート、各種金属キレート化合物、イソシアネート化合物、メラミン樹脂、多官能アクリル樹脂、尿素樹脂などがある。

有機物含有硬化性物質の硬化方法としては適用される反射防止膜を有する基材および使用される物質によって決定されるべきであるが、通常は室温以上、250℃以下の加熱処理、さらには硬化性官能基、例えば重合体もしくはオリゴマ中の2

- 28 -

これらの有機物含有硬化性物質は通常揮発性溶媒に希釈して塗布される。溶媒として用いられるものは、特に限定されないが、使用にあたっては組成物の安定性、無機物に対する濡れ性、揮発性などを考慮して決められるべきである。また溶媒は1種のみならず2種以上の混合物として用いることも可能である。

とくに、均一塗布性の点から、有機ポリシロキサン系重合物の適用に関しては、以下の組成物の適用が好ましい。

すなわち、下記(A)、(B)および(C)成分からなり、且つ均一な溶液であることを特徴とするコーティング組成物である。

(A) 硬化可能な有機シリコーン化合物。

(B) 有機シリコーン化合物可溶剤。

(C) 有機シリコーン化合物不溶剤。

ここで(A)成分である硬化可能な有機シリコーン化合物とは硬化可能なものであればとくに限定されず、具体的には前述の多くの例を挙げることができる。

- 30 -

また(B)および(C)成分は一般に溶剤として使用されるものであるが、とくに有機シリコン化合物が可溶性溶剤である(B)成分と不溶性溶剤である(C)成分の併用が均一塗布性の点から好ましい。

本発明におけるコーティング組成物中に含まれる(A)成分の含有量は使用目的、塗布方法、さらには塗布条件などによって種々変えることが可能であるが、表面特性のみを改良するという観点から0.0001~5.0重量%がとくに好ましく適用される。

一方、(B)および(C)成分は使用される有機シリコン化合物によって決定されるべきであるが、有機シリコン化合物可溶性溶剤である(B)成分の具体例としては酢酸ブチルなどのエステル類、ジエチレングリコールジメチルエーテルなどのエーテル類、ヘキサシロキサン、アイソパー-Eなどの脂肪族炭化水素類、ベンゼン、トルエン、キシレンなどの芳香族炭化水素類、トリクロルエチレンなどのハロゲン化炭化水素類、メチルイソブチルケトンな

どのケトン類などが挙げられる。

また不溶溶剤である(C)成分の具体例としては、アセト酢酸エチルなどのエステル類、メチルセロソルブ、ジアセトンアルコール、ベンジンアルコールなどのアルコール類、ジオキサンなどの環状エーテル類、シクロヘキサノンなどの環状ケトン類などが挙げられる。また(B)、(C)成分とも1種のみならず、2種以上の混合系として使用することも可能である。

さらに本発明における(B)成分と(C)成分の添加比は使用される(A)成分の種類、適用される被コーティング物、コーティング条件などによって決定されるべきであるが、コーティング雰囲気の影響を小さくし、生産性を高める意味から(B)成分/(C)成分(重量比)が95/5~40/60、とくに好ましくは92.5/7.5~45/55である。

本発明のコーティング組成物は前記の(A)、(B)および(C)成分からなるものであるが、さらには均一な溶液であることが必要である。すなわ

- 31 -

ち、コーティング組成物が不均一な場合には有機シリコンの硬化膜が不均一となり、外観上、性能上に大きな欠点を有するものしか得られない。

以上の組成物中には硬化を促進させる目的、あるいは硬化可能ならしめる目的から、前記の各種の硬化剤、架橋剤を添加することができることはいうまでもない。

また本発明の硬化性物質中には反応性のない物質を透明性、耐久性などの他性能を大幅に低下させない範囲で各種添加させることも可能である。とくに塗布時におけるフロー向上の目的には各種の界面活性剤が使用でき、とくにジメチルシロキサンとアルキレンオキシドとのブロックまたはグラフト共重合体、さらにはフッ素系界面活性剤などが有効である。

本発明において基材とは、光学物品であればいかなるものでも良いのであるが、液状コーティングの観点から、ガラス、プラスチック材料が特に有効な結果を与える。

上記のプラスチック材料としてはポリメチルメ

タクリレートおよびその共重合体、ポリカーボネート、ジエチレングリコールビスアリルカーボネート(CR-39)、ポリエステルとくにポリエチレンテレフタレート、および不飽和ポリエステル、アクリロニトリル-スチレン共重合体、塩化ビニル、ポリウレタン、エポキシ樹脂などが好ましい。

また、ガラスにも好ましく用いることができる。さらにハードコートなどの被膜材料で被覆された上記のプラスチック、ガラスなどを基体とした反射防止膜にも好ましく適用できる。とくに本発明の無機物からなる反射防止膜の下層にある被膜材料によって付着性、硬度、耐薬品性、耐久性、染色性などの諸物性を向上させることができる。

また、硬度向上のためにはこれまでプラスチックの表面高硬度化被膜として知られる各種の材料を適用したものをを用いることができる(特公昭50-28092号公報、特公昭50-28446号公報、特公昭50-39449号公報、特公昭51-24368号公報、特開昭52-112698号公報、特公昭57-2735号公報)。さら

- 34 -

には、チタン、アルミ、ケイ素、スズなどの金属酸化物をコーティングしたり、あるいは(メタ)アクリル酸とペンタエリスリトールなどから得られるアクリル系架橋物であってもよい。

とくに好ましいハードコート膜組成としては、前述のシリカ微粒子含有組成物、および同じく前述の一般式(Ⅱ)で表わされる有機ケイ素化合物の硬化物から得られるものが挙げられる。

本発明における有機物含有硬化性物質の塗布にあたっては、塗布されるべき実質的に無機物からなる反射防止膜の表面は清浄化されていることが好ましく、清浄化に際しては界面活性剤による汚れ除去、さらには有機溶剤による脱脂、フロンによる蒸気洗浄などが適用される。また密着性、耐久性の向上を目的として各種の前処理を施すことも有効な手段であり、とくに好ましく用いられる方法としては活性化ガス処理、酸、アルカリなどによる薬品処理などが挙げられる。

本発明によって得られる反射防止性を有する光学物品は通常の反射防止膜より汚れにくく、汚れ

- 35 -

真空度： $5 \times 10^{-5}$  Pa以下

試料前処理：なし

エネルギー補正： $C_{1s}$ メインピークの結合エネルギー値を284.6 eVに補正

一方、有機物含有硬化性物質の下層を形成する無機物からなる単層または多層の反射防止膜は「オージェ電子分光測定法」によって分析を行なうことができる。この方法は、高真空中に置いた試料表面に電子ビームを照射し、表面から出たオージェ電子をアナライザーでエネルギー分割して検出する。1例として代表的な測定条件としては下記のとおりである。

測定装置：日本電子株式会社製“JAMP-10S”

最表面分析時： $1 \times 10^{-7}$  Pa

深さ方向分析時： $6 \times 10^{-6}$  Pa (Ar雰囲気)

サンプリング：試料の端を銅板で押さえて

試料台に固定する。

加速電圧：3.0 kV

試料電流： $1 \times 10^{-8}$  A

ビーム直径：1  $\mu$ m

- 37 -

が目立たない。さらには汚れがとれやすい、あるいは表面のすべりが良好なために傷がつきにくいなどの長所を有し、かつこれらの性能に関して耐久性があるということから、眼鏡レンズ、カメラレンズ、双眼鏡用レンズ等の光学用レンズはもとより、各種ディスプレイ、とくにCRT用ディスプレイ、およびその前面板などに好ましく使用される。

なお、本発明の反射防止多層膜は「ESCA (X線光電子分光法)」

によって表面分析をおこなうことができる。この方法は、高真空中に置いた試料表面にX線を照射し、表面から出た光電子をアナライザーでエネルギー分割して検出する。代表的な測定条件としては、下記のとおりである。

測定装置：高津製作所(株) ESCA750

測定条件

励起X線：Mg-K $\alpha$ 線(1253.6 eV)

X線出力：8 kV、20 mA

温度：20℃

- 36 -

スリット： $N_5$

試料傾斜角度：40～70度

A $r$ イオンエッチング条件

加速電圧：3.0 kV

試料電流： $3 \times 10^{-7}$  A

エッチング速度：200 Å/min (SiO<sub>2</sub>の場合)

本発明の特徴を明瞭にするため次に実施例を挙げるが、本発明はこれらの実施例に限定されるものではない。なお、部数はすべて重量部を用いた。

[実施例]

実施例1、比較例1

(I) コーティング用塗料の作成

γ-グリシドキシプロピルメチルジエトキシシラン12.8部をビーカーに入れ、液温を10℃に保ちながら0.05規定塩酸水溶液18.7部を少しずつ滴下し、加水分解を行なった。滴下終了後この液にγ-クロロプロピルトリメトキシシラン69.3部を加え、10℃に冷却しながらさらに0.01規定塩酸水溶液18.9部を少しずつ滴下し、シランの加水分解物を得た。滴下終

- 38 -

了後この液にメタノール分散シリカゾル（固形分30%）451.6部、ジエチレングリコールジメチルエーテル34.4部、メチルアルコール263.8部、シリコン系界面活性剤1.5部、アセチルアセトンアルミニウム塩13.5部を加え、十分攪拌混合して塗料を得た。

#### (2) コーティングレンズの作成

上記(1)で記した方法で処理されたレンズを先ずカセイソーダの水溶液に浸漬したのち、良く水洗乾燥し、上記(2)で作成したコーティング用組成物を引き上げ速度10cm/分の条件でレンズ両面に浸漬塗布し、次いで90℃で4時間加熱乾燥してコーティングレンズを得た。

#### (3) 反射防止膜の作製

前記(2)によって得られたコーティング樹脂の上に無機物質の $ZrO_2$ / $FlO_2$ / $Y_2O_3$ 、 $Ta_2O_5$ 、 $SiO_2$ を真空蒸着法でこの順序にそれぞれ光学的膜厚を $\lambda/4$ （ $\lambda$ は540nm）に設定して、レンズの両面に多層被覆させた。

得られた反射防止プラスチック成形体の反射干

- 39 -

試験を行なった。なお、比較例として有機物含有硬化性物質を被覆しないものについても試験した。結果を第1表に示す。

#### (イ) 水に対する静止接触角

接触角計（協和界面科学（株）製品、CA-D型）を使用し、室温下で直径1.5mmの水滴を針先に作り、これをレンズの凸面の最上部に触れさせて、液滴を作った。この時に生ずる液滴と面との角度を測定し、静止接触角とした。

#### (ロ) 外観

肉眼にて反射干渉色およびその均一性、濁りなどを観察した。

#### (ハ) 反射防止性

全光線透過率（Ti）を測定し、下式によって片面の表面反射率を求めて反射防止性を評価した。片面の表面反射率が3パーセント以下の場合にはほとんどゴースト、フレアーが感知できず、実用上問題がなかった。

反射防止性（表面反射率）＝

$$(100 - Ti) / 2$$

- 41 -

渉色はグリーンを呈し、全光線透過率は98.12%であった。

(4) 有機物含有硬化性コーティング組成物の調製 両末端にシラノール基を有するジメチルポリシロキサン（数平均分子量26,000）10部に炭化水素溶媒であるアイソパー-E10部を加えて溶解し、これにエチルトリアセトキシシラン1部、ジブチルスズジアセテート0.05部をそれぞれ添加混合し、一昼夜室温放置した。その後、さらにトルエン1080部を加え、均一溶液とした。さらに濾過精製を行なってコーティング組成物を得た。

#### (5) 塗布および硬化

前記(3)で得た反射防止膜の表面に(4)で調整したコーティング組成物を2cm/minの引き上げ速度で浸漬塗布した。塗布後は室温条件下で1昼夜放置して硬化させて、反射防止性を有する光学物品を得た。

#### (6) 性能評価

得られた光学物品の性能は下記の方法に従って

- 40 -

#### (二) 耐汚染性試験

水道水5mlをレンズ凹面にしたたせ、室温雰囲気下で48時間放置後、布で拭いた時の水垢の残存状態を観察した。水垢が除去できた時を良好とし、除去できなかった時を不良とした。

#### (ホ) 表面すべり性

指の爪でレンズ表面を引っかいた時の引っかかり具合を評価した。判定方法は次のとおりである。

○：まったく引っかからない

△：強くすると引っかかる

×：弱くしても引っかかる

#### (ハ) 耐久性試験

アセトンを含浸させたペーパーで表面を20回擦った後に前記(二)の耐汚染性試験を行ない、水垢が除去できた時を良好とし、除去できなかった時を不良とした。

#### 比較例2

実施例1において(4)のコーティング組成物を末端封鎖の非硬化性のジメチルポリシロキサン（数平均分子量26,000）に変える以外は全て同様に行

- 42 -

なった。その結果、耐久性試験が不良であった。このことから非硬化性物質を用いた時には耐久性に乏しいことがわかった。

#### 実施例2、比較例3

実施例1においてコーティングされる反射防止膜を有する光学物品を以下のものに変える以外はすべて同様に行なった。なお、比較例3としてコーティング組成物を被覆しないものについても試験した。結果は第1表に示す。

##### (1) 反射防止膜の作製

クラウンガラス製プラノレンズにフッ化マグネシウムを真空蒸着法により被覆させて反射防止膜を有するレンズを得た。

#### 実施例3

実施例2において有機物含有硬化性コーティング組成物および硬化条件を以下のものに変える以外はすべて同様に行なった。結果を第1表に示す。

(1) 有機物含有硬化性コーティング組成物の調製  
フッ化アルキル基を一成分とするA-B型のアクリルブロック共重合体であるモディバーF10

- 43 -

0(日本油脂(株)製品、水酸基価36、固形分30%)20部にコロネートEH(日本ポリウレタン工業(株)製品)のメチルイソブチルケトン/シクロヘキサノン(40/60重量比)15重量パーセント溶液5.06部とジブチルスズジラウレートの0.0001パーセント溶液(溶媒:メチルイソブチルケトン/シクロヘキサノン=40/60(重量比))0.34部を加えて攪拌混合溶解させた。この溶液1.2部をメチルイソブチルケトン135.2部とシクロヘキサノン202.8部で希釈してコーティング組成物を得た。

##### (2) 硬化方法

100℃の熱風循環乾燥機中で1時間加熱硬化させた。

- 44 -

第1表

例No.	試 験 結 果					
	接触角	外観	反射防止性	耐汚染性	表面すべり性	耐久性
実施例1	106.0	良好	0.95	良好	○	良好
比較例1	40.1	良好	0.95	不良	×	—
実施例2	95.0	良好	1.72	良好	○	良好
比較例3	58.8	良好	1.57	不良	×	—
実施例3	110.0	良好	1.57	良好	○	良好

- 45 -

#### 実施例4～8

##### (1) コーティング用塗料の作成

アークリシドキシプロピルメチルジエトキシシラン128.7部をビーカーに入れ、液温を10℃に保ちながら0.05規定塩酸水溶液18.7部を少しずつ滴下し、加水分解を行なった。滴下終了後この液にアークロプロピルトリメトキシシラン69.3部を加え、10℃に冷却しながらさらに0.01規定塩酸水溶液18.9部を少しずつ滴下し、シランの加水分解物を得た。滴下終了後この液にメタノール分散シリカゾル(固形分30%)451.6部、ジエチレングリコールジメチルエーテル34.4部、メチルアルコール263.8部、シリコン系界面活性剤1.5部、アセチルアセトンアルミニウム塩13.5部を加え、十分攪拌混合して塗料を得た。

##### (2) コーティングレンズの作成

ジエチレングリコールビスアリルカーボネートポリマーからなるレンズを先ずカセイソーダの水溶液に浸漬したのち、良く水洗乾燥し、次いでこ

- 46 -

のレンズに上記(1)で作成したコーティング用塗料を引き上げ速度10cm/分の条件でレンズ両面に浸漬塗布し、次いで90℃で4時間加熱乾燥してコーティングレンズを得た。

#### (3) 反射防止膜の作製

前記(2)によって得られたコーティング塗膜の上に、無機物質の $(ZrO_2/TiO_2/Y_2O_3)/Ta_2O_5/SiO_2$ を真空蒸着法でこの順序にそれぞれ光学的膜厚を $\lambda/4$  ( $\lambda$ は540nm)に設定して、レンズの両面に多層被覆させた。

得られた反射防止プラスチック成形体の反射干渉色はグリーンを呈し、全光線透過率は98.12%であった。

#### (4) 有機物含有硬化性コーティング組成物の調整

両末端にシラノール基を有するジメチルポリシロキサン(数平均分子量26,000)10部に炭化水素溶媒であるアイソパー-Eを10部を加えて溶解し、これにエチルトリアセトキシシラン1部、ジブチルスズジアセテート0.05部をそれぞれ添加混合し、一昼夜室温放置した。その後、

- 47 -

さらに第2表に示すとりの(B)成分および(C)成分を加えてコーティング組成物を得た。

#### (5) 塗布および硬化

前記(3)で得た反射防止膜の表面に(4)で調整したコーティング組成物を10cm/minの引き上げ速度で浸漬塗布した。塗布後は室温条件下で1昼夜放置して硬化させて、反射防止性を有する物品を得た。

#### (6) 性能評価

得られた物品の性能は下記の方法に従って外観観察を行なった。結果を第2表に示す。

#### (イ) 評価方法

肉眼にて反射干渉色およびその均一性、濁りなどを観察した。

#### (ロ) コーティング組成物の安定性

コーティング組成物を一昼夜室温で放置し、溶液の状態を観察した。

- 48 -

第2表

例 No.	(B) 成分		(C) 成分		試験結果	
	種 類	添加量 (部)	種 類	添加量 (部)	外 観	安定性
実施例						
-4	MIBK*	540	シクロヘキサノン	540	ほぼ良好	良好
-5	MIBK	648	シクロヘキサノン	432	良好	良好
-6	MIBK	864	シクロヘキサノン	216	中心部良好	良好
-7	トルエン	648	シクロヘキサノン	432	良好	良好
-8	MIBK	648	ジオキサン	432	中心部良好	良好

\* MIBK:メチルイソブチルケトン

- 49 -

#### 実施例9

(1) シリカ微粒子含有被膜を有する基材の製造

#### (a) シラン加水分解物の調製

γ-グリシドキシプロピルメチルジエトキシシラン106.8部を10℃に冷却し、攪拌しながら0.05規定塩酸水溶液15.5部を徐々に滴下し、滴下終了後、室温にてさらに1時間攪拌をつづけてシラン加水分解物を得た。

#### (b) 高硬度用塗装組成物の調製

前記シラン加水分解物に、エポキシ樹脂(“エピコート827”、シエル化学株式会社製品)25部、エポキシ樹脂(“エポライト3002”、共栄社油脂化学工業株式会社製品)25部、ジアセトンアルコール58.9部、ベンジルアルコール29.5部、メタノール310部、シリコーン系界面活性剤1.5部を添加混合し、さらに実施例1で使用したメタノール分散コロイド状シリカ416.7部とアルミニウムアセチルアセトネート12.5部を添加し、十分攪拌した後、塗装組成物とした。

- 50 -

(c) 高硬度用塗装組成物の塗布、キュアおよび前処理

前項(b)で調製した塗装組成物を用いてカセイソーダに浸漬後、洗浄したジエチレングリコールビスアリルカーボネート重合体レンズ(直径71mm、厚み2.1mm、CR-39プラノレンズ)に下記の条件でディップ塗装し、93℃で4時間加熱した。キュアされたレンズは前処理として表面処理用プラズマ装置(PR501Aヤマト化学株式会社製)を用い、酸素流量250ml/分、出力50Wで1.5分間処理を行なった。

ディップ塗装条件

引上速度: 10cm/min

塗装組成物温度: 20℃

(d) 高屈折率中間被覆塗装組成物の調製

回転子を備えたビーカー中にn-プロパノール253.4部、エタノール169部、酢酸9.1部、2.5重量%のシリコン系界面活性剤n-プロパノール溶液28.8部を添加する。この混合溶液中に室温にて攪拌しながらメタノール分散コロイ

- 51 -

活性剤n-プロピルアルコール2.0部を加え、よく混合したのち、さらにメタノール分散コロイド状シリカ14.8部、さらにアセチルアセトンアルミニウム塩0.45部を加えて十分攪拌を行ない、コーティング組成物とした。固形分は4.50重量%であった。

(ii) 塗布およびキュア

上記(ii)で調製したコーティング組成物を31℃に保ちながら、上記(e)で得た高屈折率中間被膜の上に下記条件でスピン塗装した。塗装後は80℃、絶対湿度44.0g/kg-airの恒温恒湿器で30分間処理後、乾燥機で93℃、4時間加熱硬化を行なって、表面にシリカ微粒子含有被膜を有するレンズを得た。

スピン塗装条件

回転数: 3500rpm

回転時間: 30秒

得られたレンズの全光線透過率は96.5%であった。

(2) 硬化性コーティング膜の製造

- 53 -

ド状シリカ(平均粒子径 $12 \pm 1$ nm、固形分30%)19.9部、さらにテトラn-ブチルチタネート25.7部を添加して、塗装組成物とした。

(e) 高屈折率中間被覆膜の製造

前記(c)の処理レンズ上に(c)で行なったと全く同様の方法で高屈折率用塗装組成物を被覆した。塗布したレンズは100℃で2時間加熱乾燥を行なって高屈折率中間被覆膜を得た。

(f) シリカ微粒子含有被膜の製造

(i) シラン加水分解物の調製

メチルトリメトキシシラン6.7部、γ-クロロプロピルトリメトキシシラン2.2部、n-プロピルアルコール6.7部を添加し、10℃に冷却したのち攪拌下で0.01規定塩酸水溶液3.3部を滴下した。滴下終了後室温にてさらに1時間攪拌を行ない、シラン加水分解物を得た。

(ii) コーティング組成物の調製

上記シラン加水分解物17.8部、n-プロピルアルコール111.5部、エチルセロソルブ15.8部、水47.7部、5重量%シリコン系界面

- 52 -

前記(i)で得たシリカ含有被膜上に実施例5と全く同様にしてシリコン系の硬化性コーティング膜を被覆させた。

(3) 性能評価

実施例1の(b)に記述した項目以外に下記の評価を付け加えて行なった。結果は第3表に示す。なお全光線透過率は96.5%であり、まったく変化が認められず、良好であった。

(イ) スチールウール硬度

#0000のスチールウールで塗面をこすり、傷つき具合を判定する。判定基準は、

A: 強く摩擦しても傷がつかない

B: かなり強く摩擦すると少し傷がつく

C: 弱い摩擦でも傷がつく

D: 爪で容易に傷がつく

実施例10

シリカ含有被膜上への硬化性コーティング被膜を以下のとおり変える以外は全て実施例9と同様に行なった。結果は第3表に示す。

(i) 硬化性コーティング組成物の調製

- 54 -



第3表

例No.	試 験 結 果			
	水に対する 静止接触角 (度)	撥水 テスト	表面 外観	スチール すべり性 ウール 硬度
実施例9	101.4	○	良好	○
実施例10	110.0	○	良好	○

## 〔発明の効果〕

本発明によって得られる反射防止性を有する光学物品は通常の反射防止膜より汚れにくく、汚れが目立たない。さらには汚れがとれやすい、あるいは表面のすべりが良好なために傷がつきにくいなどの長所を有し、かつこれらの性能に関して耐久性があるほか、以下のような効果がある。

(1) 指紋、手垢などによる汚れがつきにくく、また目立ちにくい。これらの効果が永続的に保持される。

(2) 水垢などが付着し、乾燥されても容易に除去することが可能である。

フッ化アルキル基を一成分とするA-B型のアクリルブロック共重合体であるモディバーF100(日本油脂(株)製品、水酸基価36、固形分30重量%)20部にコロネートEH(日本ポリウレタン工業(株)製品)のメチルイソブチルケトン/シクロヘキサノン(40/60重量比)15重量パーセント溶液5.06部とジブチルスズジラウレート0.0001パーセント溶液(溶媒:メチルイソブチルケトン/シクロヘキサノン=40/60(重量比))0.34部を加えて攪拌混合溶解させた。この溶液1.2部をメチルイソブチルケトン135.2部とシクロヘキサノン202.8部で希釈してコーティング組成物を得た。

## (2) 硬化方法

100℃の熱風循環乾燥機中で1時間加熱硬化させた。

なお反射防止性はまったく変化が認められず良好であった。

(3) 表面すべり性が良好であり、実質的に傷がつきにくい。

(4) 撥水性があるために、雨滴などが付いても容易に振り落すことができる。

(5) ワードプロセッサなどのディスプレイの光学フィルターに使用するときは、ほこりなどの汚れがつきにくく、使用性がよい。

特許出願人 東レ株式会社

THIS PAGE BLANK (USTO)